

10

09 MAR 2005

10/527058

D Rec'd PST/PTO 09 MAR 2005

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re the Application of

Inventors: Hidenobu WAKITA, et al.
Application No.: New PCT National Stage Application
Filed: March 9, 2005
For: METHOD FOR RECOVERING CATALYST AND CATALYST
RECOVERED BY THE METHOD FOR RECOVERING, METHOD
FOR RECOVERING CARRIER AND CARRIER RECOVERED BY
THE METHOD FOR RECOVERING

CLAIM FOR PRIORITY

Assistant Commissioner of Patents
Washington, D.C. 20231

Dear Sir:

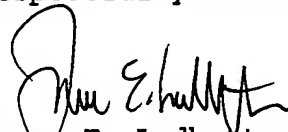
The benefit of the filing date of the following prior foreign application filed in the following foreign country is hereby requested for the above-identified application and the priority provided in 35 USC 119 is hereby claimed:

Japanese Appln. No. 2003-063289, filed March 10, 2003.

The International Bureau received the priority document within the time limit, as evidenced by the attached copy of the PCT/IB/304.

It is requested that the file of this application be marked to indicate that the requirements of 35 USC 119 have been fulfilled and that the Patent and Trademark Office kindly acknowledge receipt of this document.

Respectfully submitted,



James E. Ledbetter
Registration No. 28,732

Date: March 9, 2005

JEL/spp

Attorney Docket No. L7002.04108
STEVENS DAVIS, MILLER & MOSHER, L.L.P.
1615 L STREET, NW, Suite 850
P.O. Box 34387
WASHINGTON, DC 20043-4387
Telephone: (202) 785-0100
Facsimile: (202) 408-5200

日 本 国 特 許 庁

JAPAN PATENT OFFICE

REC'D 25 MAR 2004

PCT

09. 3. 2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 3 月 1 0 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 0 6 3 2 8 9
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 0 6 3 2 8 9]

出 願 人 松 下 電 器 産 業 株 式 会 社
Applicant(s):

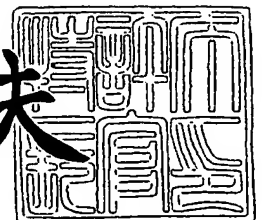
**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 1 月 1 4 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 2033740262

【提出日】 平成15年 3月10日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C01B 3/58

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 脇田 英延

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 田口 清

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 藤原 誠二

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 鷗飼 邦弘

【特許出願人】

【識別番号】 000005821

【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100097445

【弁理士】

【氏名又は名称】 岩橋 文雄

【選任した代理人】

【識別番号】 100103355

【弁理士】

【氏名又は名称】 坂口 智康

【選任した代理人】

【識別番号】 100109667

【弁理士】

【氏名又は名称】 内藤 浩樹

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 011305

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9809938

【書類名】 明細書

【発明の名称】 触媒回収方法及び触媒

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基材に被覆された触媒層の上に、液状もしくはスラリー状のオーバーコート層原料液を塗布もしくは浸漬し、前記オーバーコート層が被覆された前記触媒層を乾燥もしくは熱処理により硬化させることによって、前記オーバーコート層と結着した前記触媒層を前記基材から剥離させる触媒回収方法。

【請求項 2】 触媒層が貴金属を含む請求項 1 記載の触媒回収方法。

【請求項 3】 基材がセラミックもしくは金属である請求項 1 記載の触媒回収方法。

【請求項 4】 触媒層とオーバーコート層とが少なくとも一つの同じ金属酸化物を含む請求項 1 記載の触媒回収方法。

【請求項 5】 触媒層が貴金属及びジルコニウムを含む酸化物から構成され、オーバーコート層原料液が、ジルコニアゾルである請求項 1 記載の触媒回収方法。

【請求項 6】 オーバーコート層が高分子化合物である請求項 1 記載の触媒回収方法。

【請求項 7】 剥離させたオーバーコート層を有する触媒層を焼成する請求項 6 記載の触媒回収方法。

【請求項 8】 請求項 1～7 のいずれかの触媒回収方法により回収された触媒。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、セラミックや金属を基材上に担持された触媒層の回収に関するもので、特に触媒層中の貴金属の回収に関する。

【0002】

【従来の技術】

車載用排ガス浄化触媒や、燃料電池用水素精製触媒の多くは、触媒上流部（エ

ンジンや水蒸気改質触媒部) に対し過剰な背圧がかかるのを防ぐため、ハニカム担体が用いられる。これらは押し出し成形したコージェライトや、Fe-Cr-Al系金属板をコルゲート加工したものである。通常、触媒層はこれらの基材の上に数ミクロン～数十ミクロンの厚さで形成される。反応の用途にもよるが、通常触媒層としては、1-5 nmの貴金属 (Pt、Pd、Rh など) 粒子を、高比表面積を有する担体 (CeO₂ 担持アルミナ、アルミナ、セリアージルコニア、チタニア、ジルコニア、シリカ など) に担持したものとバインダー (アルミナ、ジルコニア など) からなる。貴金属は高価であるため、使用後の触媒は回収され、溶解、固液分離などの工程を経て貴金属は再利用される。鈴木らの報告によると (例えば、非特許文献 1 参照)、これらの触媒はまず (1) 貴金属含有量を決定するために粉碎し、サンプリングを行い、(2) コージェライトと貴金属を分離してから濃縮し、(3) 貴金属を相互に分離して貴金属の純度を高める工程からなる。濃縮工程には、湿式法と乾式法があり、湿式法では貴金属を塩酸などの酸および硝酸などの酸化剤で溶解させ、固液分離することで担体であるコージェライトから分離し、その後、蒸発、還元、イオン交換などによって濃縮する。また、乾式法では、貴金属捕集材として鉄、銅、ニッケルなどのベースメタル、フラックスおよび還元剤と廃触媒を混合熔融して、貴金属をベースメタル中に濃縮するとともに、コージェライトをスラグ化して分離し、その後電解法、湿式溶解法、乾式法などによりベースメタルと貴金属の分離が行われる。金属基材の場合は、粉碎がセラミックほど容易でないため、基材から剥離させた後、回収させる方法が提案されている。例えば、硝酸水溶液中や過酸化水溶液中で加熱する方法 (例えば、特許文献 1 参照)、加熱した触媒体に水を噴射注入する方法 (例えば、特許文献 2 参照)、砥石に鉄粉を用いサンドブラストする方法 (例えば、特許文献 3 参照)、投射材を含有した空気を投射する方法 (例えば、特許文献 4 参照) などがある。

【0003】

【非特許文献 1】

鈴木雅仁, JETI, 46, 56 (1998).

【特許文献 1】

特開平 3-154640 号公報

【特許文献 2】

特開平 11-158563 号公報

【特許文献 3】

特開平 5-212297 号公報

【特許文献 4】

特開平 6-170247 号公報

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

しかし、従来の方法には以下に示すような課題があった。

【0005】

コージェライトを用いた触媒では、粉碎を行う必要があり、コージェライトから触媒を分離するという工程を必要とするため回収率の低下の要因となる。

【0006】

また、金属基材の場合、触媒層を金属基材から剥離させてから回収させることがあるが、従来の方法では、酸を用いるなど操作に危険を伴ったり、高圧水流やサンドブラストで触媒層を剥離させるなど特別な設備が必要である。また、過酸化水素などの薬液やサンドブラストの砥石など触媒層とは全く異なる材料が混入し、剥離後これらを分離したり分解させることが必要となるという課題があった。

【0007】

【課題を解決するための手段】

上記課題を解決するため本発明の触媒回収方法は、基材に被覆された触媒層の上に、液状もしくはスラリー状のオーバーコート層原料液を塗布もしくは浸漬し、その後前記オーバーコート層が被覆された前記触媒層を乾燥もしくは熱処理させ硬化させることにより、前記オーバーコート層と結着した前記触媒層を前記基材から剥離させる触媒の回収方法である。

【0008】

【発明の実施の形態】

本発明では、まずコーゼライトハニカムや金属ハニカム基材に被覆された触媒層を有する触媒体を、液状もしくはスラリー状のオーバーコート層原料液中に浸せきする。なお、板状の触媒体の場合やスプレー塗布などが可能な形状の場合は、塗布してもよい。その後、オーバーコート層が被覆された前記触媒層を乾燥、熱処理などにより、オーバーコート層を硬化させることにより、触媒層とオーバーコート層を結着させると同時に触媒層を基材から剥離させる。

【0009】

オーバーコート層原料の一例として、無機バインダーが挙げられるが、シリカゾル、アルミナゾル、チタニアゾルなどのコロイドや、粘土系化合物、セメント、石膏などを水などの溶剤に分散させたものも用いることができる。

【0010】

オーバーコート層は、硬化させたとき、基材と触媒層の密着性より、触媒層とオーバーコート層の密着性が強固であるように選択されることが望ましい。例えば、触媒層中の担体（アルミナ、シリカ、ジルコニアなど）もしくはバインダーとオーバーコート層が同じ金属酸化物を含むことにより、触媒層とオーバーコート層の密着性が増し剥離を容易とすることができる。例えば、触媒層がジルコニウム系酸化物を含んでいる場合に、オーバーコート層原料液としてジルコニアゾルを用い、熱処理を行うことにより、オーバーコート層をジルコニアとし、触媒層を基材から剥離させる方法などが挙げられる。

【0011】

近年、車載用排ガス浄化触媒や燃料電池用シフト触媒としてセリウムとジルコニウムの複合酸化物を担体とした貴金属触媒が幅広く用いられているが、ジルコニウムを含む酸化物を担体に含む場合、アルミナを担体とした場合よりも基材との密着性を得にくい。このため、ジルコニウムを含む酸化物を触媒層に用いた場合に本発明の適用が容易となる。

【0012】

オーバーコート層は、乾燥、加熱などを行った場合に、収縮し硬化する方が望ましい。例えば、シリカゾルなどを乾燥、熱処理させることによりゲル化させる方法などがこれに当たる。また、オーバーコート層は、できるだけ厚い方が剥離

し易いため望ましい。これは、オーバーコート層の硬化段階での収縮による応力が大きくなるためである。さらに、オーバーコート層と、基材とは熱膨張率が大きく異なっている方が望ましい。熱膨張率が異なっていることにより、加熱したときに触媒層が基材から剥離しやすくなるためである。

【0013】

なお、本発明は触媒層が貴金属を含む場合に多く用いられる。貴金属は時価であり、種類にもよるが現状では g あたり数百～数万円と非常に高価であり、回収した場合回収費用としては前記価格の数分の 1 程度の費用ですむ。

【0014】

また、本発明の別の形態として、オーバーコート層が高分子化合物であり、熱処理することにより硬化させる方法が挙げられる。この方法の場合、剥離させたオーバーコート層を有する触媒層は、高温で焼成することにより、オーバーコート層を酸化分解し除去することができる。この場合の高分子化合物原料としては、セルロース化合物を水に分散させたものや、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、不飽和ポリエステル樹脂などの原料液が挙げられる。

【0015】

【実施例】

以下に具体的な実施例を示す。

【0016】

(実施例 1)

2 wt % Pt / Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_x を触媒として、またジルコニアを結合材としてコーゼライトハニカム体に薄く触媒層を形成した。続いて、この触媒体を 5 wt % ジルコニアゾルに含浸し、900℃で焼成した。冷却後、ハニカムに担持された触媒層は剥離し、長さ数ミリ、幅 0. 数ミリの針状の触媒層がハニカム体から落ちているのが確認された。ハニカム内に残っている触媒をさらに回収するため、エアブローしたところ、ハニカムセル内の触媒はほぼ完全に回収された。

【0017】

(実施例 2)

実施例 1 において、コーゼライトハニカムの代わりに、Fe-Cr-Al 系のコルゲート形状の金属ハニカムを用いた。この結果、実施例 1 と同様の方法で触媒層を回収できた。

【 0 0 1 8 】

(実施例 3)

実施例 2 において、オーバーコート層原料液として、ジルコニアゾルの代わりにヒドロキシエチルセルロースを水に溶解させ 5 w t % としたものをを用いた。ヒドロキシエチルセルロースを含浸した金属ハニカムを 1 5 0 °C で乾燥させると触媒層は剥離した。剥離した触媒層を 9 0 0 °C で焼成することにより、ヒドロキシエチルセルロースは燃焼していることが重量変化から確認された。

【 0 0 1 9 】

(実施例 4)

実施例 2 において、ジルコニアゾルの代わりにヒドロキシエチルセルロースを水に溶解させ 5 w t % 水溶液としたものをを用いた。ヒドロキシエチルセルロースを含浸した金属ハニカムを 1 5 0 °C で乾燥させると触媒層は剥離した。剥離した触媒を 9 0 0 °C で焼成することにより、ヒドロキシエチルセルロースは燃焼していることが重量変化から確認された。

【 0 0 2 0 】

(実施例 5)

実施例 2 において、板状の金属基材に触媒層を担持したものをを用い、オーバーコート層原料液として不飽和ポリエステル原料液を用いた。オーバーコート層含浸後、9 0 0 °C で焼成したが、触媒層は完全に基材から剥離し、また不飽和ポリエステル層も除去されていた。

【 0 0 2 1 】

【発明の効果】

以上のように本発明の触媒回収方法を用いることにより、特殊な装置など必要とせず簡単な方法で触媒層をハニカム基材などから剥離させ、回収することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 本発明は、車載用、燃料電池用などで用いられるコージェライトハニカムや金属ハニカムなどの基材に被覆された触媒層の回収に関するもので、簡単な方法で触媒層を基材から剥離させ、回収することができる。

【解決手段】 基材に被覆された触媒層の上に、液状もしくはスラリー状のオーバーコート層原料液を塗布もしくは浸漬し、その後オーバーコート層が被覆された触媒層を乾燥、熱処理、硬化させることにより、触媒層とオーバーコート層を結着させると同時に触媒層を基材から剥離させ触媒層を回収する。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 0 6 3 2 8 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 5 8 2 1]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 8 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地

氏 名

松下電器産業株式会社